硫化反応を利用しためっき廃液からの選択的金属回収

野村 記生^a, 阿部 裕士^a, 福田 正^a, 柳下 幸一^a

^a(株)三進製作所(〒484-0894 愛知県犬山市羽黒貴船浦 1-2)

Selective Separation and Recovery of Metals from Electroplating Wastewater by Sulfidation

Norio NOMURA^a, Hiroshi ABE^a, Tadashi FUKUTA^a and Koichi YAGISHITA^a

^aSanshin MFG. Co., Ltd.(1-2, Kifuneura, Haguro, Inuyama-shi, Aich 484-0894)

Keywords : Metal Recovery, Metal Sulfide, Plating Wastewater, Selective Sulfidation

1. はじめに

めっき液はシアン、六価クロムをはじめ、銅、亜鉛、ニッケルなど多種の金属および金属塩を使用している。消費量の数十パーセントは電着して製品に付与されるが、製品に付着してめっき槽外に持ち出される量も少なくない。持ち出された金属塩を含むめっき廃液は、無害化処理して金属分は水酸化物の形で混合スラッジとして不溶化する方法が広く利用されており、最終的には埋め立て処分されている。混合スラッジ発生量は、めっき工程内における金属資源の循環利用などによって減少の方向にあるが、2002年における排出量は約6万5千トン/年(含水率:80~85 wt%)と報告されている¹⁾。

近年、廃棄物処分場の枯渇に加え、環境および省資源の面から、金属含有廃棄物の再資源化と有効利用が求められているものの、種々の金属が混合されためっき廃水や混合スラッジからの再資源化は困難とされている。

多成分系めっき廃液からの金属選択分離法としては、イオン交換樹脂法や溶媒抽出法²⁾が考えられるが、研究報告は多くない。硫化物による金属選択回収は、溶融飛灰からの重金属分離回収に関する報告³⁾などはあるものの、めっき廃水への適用に関する報告例はほとんど見当たらない。

筆者らはこれまでの水酸化物法の欠点を補い、さらに多成分金属めっき廃水から金属を個別に分離回収することを目的に、多硫化ナトリウム(Na_2S , Na_2S_2 , Na_2S_4)、硫化カルシウム(CaS)、硫化水素(H_2S)などの硫化剤を用いた銅、亜鉛およびニッケル混合廃水の硫化反応特性について報告した^{4)~6)}。

従来、 CaS を用いた金属の硫化処理法に関してはKimら⁷⁾、Yahikozawaら⁸⁾の各種金属の硫化特性についての報告がある。KimらはCd、Cu、Pb、AgおよびZnの CaS 水溶液による個別の硫化実験を行い、硫化反応処理によっていずれの金属も水溶液中の残存量は水酸化物処理の場合よりも低減できることを確認している。また、YahikozawaらはPb、CdおよびHgを対象として多硫化カルシウム(CaS_x)溶液による硫化実験を行い、各金属溶液のpH値に対する硫化反応性について報告している。

本稿では CaS によるCu、Zn、Niの重金属の硫化に対して、 CaS の添加方法、添加量を変えるとともに、溶液pH値を反応期間中一定に保った場合の重金属の硫化反応特性を述べる。また、溶液のpH調整に基づく各種金属の選択硫化を利用した重金属の選択回収法の有効性を紹介する。

各種金属を全て硫化物などのスラッジとして分離した場合には製錬原料としては充分であるが、高い経済価値を求めるには純度の高い金属回収が理想的である。そこで、分別した濃厚めっき廃液からの電析回収装置を用いた金属回収事例もあわせて紹介する。

2. 金属の不溶化と物性比較

めっき廃液から各種金属を不溶化する方法として水酸化物法、硫化物法に加えて酸化物として分離する方法がある。水酸化物法は水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリと反応させることによって、水酸化物の難溶性塩を形成して分離する方法である。

一方、硫化物法は Na_2S 、 CaS などと反応させることによって金属硫化物の難溶解塩を形成して分離する方法である。表1に示すように金属硫化物の溶解度積は水酸化物よりはるかに小さく、より低濃度まで分離することができる。

一般には金属の難溶性塩を生成した後は沈降分離に加える過分離工程が必要になる。ろ過特性はケーキの平均ろ過比抵抗と圧縮指数で評価する。表2にCu、Ni、Znの水酸化物、硫化物および酸化物の平均ろ過比抵抗値を示す。水酸化物はいずれの金属においても比較的難ろ過性であり、Znは酸化

表1 金属不溶化物の溶解度積

金属イオン	水酸化物	硫化物
Pb^{2+}	1.1×10^{-20}	7.0×10^{-29}
Cu^{2+}	1.5×10^{-20}	8.0×10^{-37}
Fe^{2+}	8.0×10^{-16}	4.0×10^{-19}
Ni^{2+}	1.6×10^{-16}	3.0×10^{-19}
Cd^{2+}	2.0×10^{-14}	1.9×10^{-28}
Zn^{2+}	4.0×10^{-16}	8.0×10^{-25}
Sn^{2+}	3.0×10^{-27}	1.0×10^{-27}
Fe^{3+}	3.1×10^{-38}	1.0×10^{-28}

物が、Cu は硫化物が、Ni については酸化物、硫化物のろ過性が優れていた。

酸化物法は沈降速度、ろ過性、含水率の観点から優れた物性を示すが、実用的には一旦水酸化物にしてから脱水反応などを行い酸化物にする必要があることから経済性、操作性の点で問題が残る。

従来利用されている水酸化物法は安価な薬品で処理できる方法であるが、近年のめっき薬品の変化もあって要求される排水規制値への対応、沈殿物の安定性、処理の確実性などに注意する必要がある。一方、硫化物法は操作性、安全性の面に不安があるものの、多成分系金属溶液から分離回収が可能で、資源回収と廃水処理を兼ねた有望な処理法として期待できる。

3. 不均一硫化反応による多成分系金属溶液の硫化順位

多成分系金属溶液からの各金属の個別分離の可能性について、Cu, Ni, Zn などを含む混合溶液について定性的に検討した。硫化剤として Na_2S を用いた反応を化学平衡計算によって検討した。図 1 に平衡計算結果を示す。平衡計算は熱力学平衡計算ソフト (HSC Chemistry, Outokumpu Research Oy Information Service) を用いた。金属濃度は水 $5.5 \times 10^{-2} \text{ kmol}$ に各金属塩(硫酸塩) $2.0 \sim 3.0 \times 10^{-6} \text{ kmol}$ を加え、数百 dm^3 になるよう設定した。また、温度: 25°C 、圧力: 常圧として、この溶液に Na_2S を $1.5 \times 10^{-7} \text{ kmol}$ で 100 回添加した。

また、反応時の溶液 pH 値が硫化反応に影響することは、これまでの実験で明らかであるが、本計算では酸あるいはアルカリの添加による pH 調整は省いた。

図 1 から金属硫化物の生成順位は Cu^{2+} が最も早く、 Cu_2S および CuS を生成することがわかる。また、 Cu^{2+} の反応期

表 2 金属不溶物の平均ろ過抵抗値

	$\alpha m = \times 10^{12} / \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$		
	銅	ニッケル	亜鉛
水酸化物	8.6	9.5	7.5
酸化物	4.5	4.6	5.1
硫化物	3.4	5.7	7.1

ろ過圧: $9.31 \times 10^4 \text{ Pa}$ における値

図 1 化学平衡計算による多成分系金属溶液の不均一硫化反応

間中他の金属イオンは反応に関与せず、当初の状態を保持していることも予見できる。 Cu^{2+} の反応が完了した後は、 Co^{2+} が優先的に反応し、以下、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} が金属種に優先性はあるものの、同時に反応することが伺える。

本図より、 Cu_2S (CuS)、 Co_3S_4 、 CdS の個別回収における選択率は 95 % 以上期待することができる。また、上記 3 種の金属を分離した後の ZnS 、 NiS の選択分離については、pH 調整が必要であることが推測される。

4. 硫化カルシウムによる銅、亜鉛、ニッケルの選択硫化反応

4. 1 Cu, Zn, Ni 単一溶液の硫化反応特性

4. 1. 1 Cu, Zn, Ni 単一溶液の硫化

図 2 に、 CaS 粉末と各種金属溶液の硫化反応によって得られたろ液の金属イオン濃度および pH と CaS 添加量との関係を示す。本図より、Cu 水溶液に CaS 粉末 1 当量を添加しても C/C_0 は約 0.5 までしか減少せず、溶液中の全 Cu を硫化沈殿させるためには Zn, Ni の場合に比べて約 2 当量を要した。このような Cu 溶液の CaS による硫化特性は Na_2S では認められていないことから、 CaS の Cu 溶液中での解離度が Ni, Zn 溶液中での解離度より低いことが原因であり、生成スラリーの XRD 測定結果によっても確認された。

図 2 より、 CaS 粉末を用いた Cu の硫化ではかなりの量の固体 CaS が残存することから、 CaS 粉末をあらかじめ水に溶解させた後、Cu 溶液に加えたときの液-液反応系における Cu の硫化反応を行った。その結果、液-液反応系では Cu は Zn, Ni とほぼ同じく CaS 約 1 当量でろ液中の濃度は 1 mg/dm^3 になった。このとき生成した沈殿物の XRD 結果より、 CuS のピークのみが存在し、未反応の CaS は確認されなかった。

一方、Zn, Ni 溶液ではともに CaS を 1.1 当量 (mol-Ca/mol-Me) 以上添加したときに金属イオン濃度を 1 mg/dm^3 まで低減することができた。また、 CaS を約 1 当量分添加するまでは溶液中の pH は Zn では $\text{pH} = 4.5 \sim 5.5$ 、Ni では $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$ のほぼ一定値を保持した。

比較のために Cu, Zn, Ni 溶液に Na_2S 溶液 ($6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) を加えたときの金属濃度変化および pH 変化と、 Na_2S の添加量を確認した結果、Zn と Ni は CaS の場合と同様、 Na_2S の添加量の増大とともにろ液中の濃度はほぼ直線的に減少し、

図 2 CaS の添加にともなうろ液の金属濃度および pH 変化

Na_2S を 1.5 当量添加した時点でのろ液中の残存 Zn 濃度は 1 mg/dm^3 以下、Ni 濃度は 5 mg/dm^3 まで低減することが認められた。

4. 1. 2 Cu, Zn, Ni の硫化に及ぼす pH の影響

図 3 に金属溶液 pH 値を一定に保ちつつ CaS を添加したときのろ液中の Cu, Zn, Ni 濃度と pH との関係を示す。溶液は H_2SO_4 および NaOH を用いて所定の pH 値に調整した後、CaS 粉末 1 当量を 10 回に分けて添加し、ろ液の金属濃度を測定した。CaS の添加にともなう pH 変化は H_2SO_4 を加えることによって調整した。Cu の硫化では、pH 値の中性化にともなって C/C_0 は悪くなり Cu がろ液中に残存する。一方、強酸性域 (pH 1 ~ 2) では同量の添加で C/C_0 を 0.13 ~ 0.15 まで低減することができ、さらに 1.5 当量の CaS 添加では液中の Cu はほぼ完全に除去することができた。

Zn の場合は pH = 2.0 ~ 4.0 において pH の上昇とともにろ液中の Zn 濃度は減少し、pH = 4 では Zn の C/C_0 は 0.01 以下となった。Ni の硫化では、pH = 2.0 ~ 5.5 までは 80 % 以上の Ni が液中に残存したが、pH 値を 5.5 以上に上げると Ni 濃度はほぼ直線的に減少し、pH = 7.5 では Ni の C/C_0 は 0.1 以下となった。

4. 2 模擬めっき廃水中 Cu, Zn, Ni の選択硫化

4. 2. 1 化学平衡計算による選択硫化予測

図 3 金属の硫化に及ぼす pH の影響

前項と同じ化学平衡計算によって反応状況を予測してみた。その結果を図 4 (a) および (b) に示す。計算は、実験条件に合わせて初期の各金属イオン濃度を約 100 mg/dm^3 に設定するため、 $\text{Cu} = 1.50 \times 10^{-6} \text{ kmol}$, $\text{Zn} = 1.60 \times 10^{-6} \text{ kmol}$, $\text{Ni} = 1.70 \times 10^{-6} \text{ kmol}$, $\text{H}_2\text{O} = 5.5 \times 10^{-2} \text{ kmol}$ とした。主な反応生成物は CuS , Cu_2S , ZnS , NiS , NiS_2 および S と仮定して計算した。なお、生成物は以上の他に HSO_4^- , H^+ などとも生成するが図では表示を省略した。

第 1 段反応 (a 図) では硫酸添加によって初期 pH を 2.0 とした後、 $2.0 \times 10^{-8} \text{ kmol}$ -CaS を 100 回加えた。CaS の添加によって Cu^{2+} は一旦 Cu_2S を生成するが、 Cu^{2+} が全て Cu_2S に硫化された後、 Cu_2S は減少し始め CuS に変化する。CaS 添加量が $1.4 \times 10^{-6} \text{ kmol}$ までは Zn^{2+} , Ni^{2+} は未反応のままであることが期待される。

また、硫化銅を分離した後のろ液を用いて第 2 段反応 (b 図) を、初期 pH : 4.0 として計算した。CaS の添加にともない ZnS , NiS がほぼ同時に沈殿し始め、 ZnS (β 型), ZnS および微量の ZnS (α 型) の結晶構造の異なった 3 種類の亜鉛硫化物と、 NiS (α 型), NiS_2 および微量の NiS が生成される。本計算結果より、 ZnS の選択率が 65 % 以上は可能であることが示唆された。

4. 2. 2 分別ケーキの金属選択率

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 初濃度 : 約 100 mg/dm^3 の混合溶液を試液として、CaS による金属選択率 [(特定金属重量 / 全金属重量) $\times 100$] を調べた。溶液の pH を一定に保ちつつ、一定量の CaS 粉末を数回に分けて添加した。その後、試料溶液はマグネティックスターラーによって 10 分間攪拌した後、10 分間静置した。このとき硫化反応によって生成したスラリーを、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液の金属イオン濃度を ICP によって測定した。

Cu^{2+} は pH = 1.8 ~ 2.0, Zn^{2+} は pH > 4.0, Ni^{2+} は pH > 7.5 の条件下でそれぞれ同当量の CaS を添加することによって、これらの金属はほぼ完全に金属硫化物として沈殿分離することが認められた。

第 1 段で pH = 1.8 ~ 2.0 に固定した混合金属溶液に対し

図 4 (a) 化学平衡計算による Cu, Zn, Ni 混合溶液からの Cu の選択硫化傾向
(b) 化学平衡計算による Zn, Ni 混合溶液からの Zn の選択硫化傾向

て Cu^{2+} の 1.2 倍当量の CaS 粉末の添加による硫化処理を行い、続いて第 2 段では第 1 段処理後のろ液を $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ に固定しながら、 Zn^{2+} の 1.5 倍当量の CaS 粉末を添加して第 1 段と同様の処理を行った。第 1, 2 段処理で生成した沈殿ケーキを王水で溶解して、ケーキ中に含まれる Cu , Zn , Ni および Ca の組成を測定し各金属の選択率を求めた。

図 5 に、第 1, 2 段操作より生成したケーキ中に含まれる各金属の選択率を示す。本図より、第 1 段操作ではケーキ中にごく微量の NiS , カルシウム化合物を含むものの、 Cu の選択回収率は 99.5 % となり、良好な選択回収性が得られた。次に、第 2 段操作における ZnS の分別沈殿では、 NiS の共沈の影響によって ZnS の選択率は 81.4 % となった。

本実験より、3 成分系金属廃液の pH 調整による選択硫化処理において、 CuS は他の金属硫化物と沈殿生成 pH 域が離れているため、比較的容易に高選択率で分離回収することが可能であった。また、 ZnS では 80 % 程度の選択率に留まったが、これまでの処理条件と比べ pH 条件を中性側に設定したこと、 ZnS と NiS の沈殿生成 pH が近いこと、 pH の微小の変化によっても NiS の共沈量が增大する可能性があることと推測される。

5. 再資源材としての付加価値向上策検討

前節では多成分金属を含むめっき廃液から選択的に金属を分離回収する方法を紹介した。ここで得られる硫化物中の金属の含有率は 20 ~ 30 % 程度と予測される。

めっき工程の水洗水を対象にポンベ型イオン交換塔を工程別に設置し、水洗水の循環を行い、飽和したイオン交換塔は引き取り再生専用工場で金属ごとの分別再生が行われている⁹⁾。イオン交換塔より排出される再生溶離液中のニッケル、銅はそれぞれスラッジ化し、山元還元される。しかしながら、このシステムでは経済的な回収メリットが小さく、さらなる改善を必要とする。

そこで、付加価値を高めるためにイオン交換樹脂の再生溶離液、めっき濃厚廃液を対象に特殊ロール型電析装置を開発した。図 6 に示したロール型電析装置の電流効率は、対象液の種類、濃度、不純物によって異なるものの、 Ni で 40 ~

90 %, Cu で 70 ~ 95 % 程度である。図 7 に本装置を用いて回収した Cu および Ni 金属片を示す¹⁰⁾。回収金属は 98 % 以上の純度のものが得られており、高い付加価値を有する。

Ni 電析では電解液の純度が析出電流効率に大きく影響するため銅、鉄、亜鉛、スズ、クロムなどの混入を極力避ける必要がある。この場合には先に述べた選択硫化を利用した不純物除去を組み合わせたプロセスも実用的である。

また、めっきプロセスから排出される回収液、比較的濃度の高い水洗水を濃縮(蒸発濃縮, RO 濃縮など)することにより、不純物の混入が少なく電解液の金属濃度を上げることにより安定した高い電流効率を得ることができる。

6. おわりに

本稿では従来混合スラッジとして廃棄処分されている多成分系めっき廃液に対して硫化反応を利用することで金属の選択分離回収が可能なることを述べた。使用する CaS は廃石膏ボード(CaSO_4)の還元熱分解によって効率的に生成することが確認されていることから¹¹⁾、最終的には廃石膏ボードの有効利用による金属含有廃液からの金属資源回収への応用を目指している。 Cu , Zn , Ni などは自然界における金属鉱石の多くが硫化物で存在しており、製錬プロセスも硫化鉱石を基本としているため、再資源化も容易と考えられる。さらに、製錬工程で副生される硫酸酸化物も硫酸などの原材料として循環利用されており、本研究による金属循環システムはこれらのプロセスとも融合できる。

しかしこの金属循環システムはスラッジ形状での売却にな

図 5 Zn, Ni 混合溶液からの CaS による選択分離

図 6 ロール型電析装置

図 7 電析金属回収物

るため、金属含有率に限度があり、輸送コストなどを考慮するなどさらに改善が求められる。

そこで濃厚液から直接金属を回収する電析装置の適用事例を紹介した。この電解回収を効果的に行うためには、できる限り不純物を含まないような系統別の分別が重要になってくる。

めっき廃液の処理は、排水規制にあわせて無毒化するための廃水处理装置から、経済的な処理方法を目指して水資源、金属資源の有効利用を含めた処理システムに変化してきた。今後さらに環境への配慮と資源有効利用・再資源化の重要性が高まっている。

今後の環境保全には工程内の精製、長寿命化、薬品利用率を高め環境負荷の低減が不可欠である。また、工程内で不純物除去と再利用を行い、廃棄する場合は分別と濃縮を徹底する。さらに、資源エネルギーの回収を行い、最終的には無害化処理と適正な処分を行う。このためには廃水处理だけでなく、工程内管理を含めた全体的なシステム設計が重要になってくる。

本稿が地球環境にやさしく、めっき産業の省資源、省エネルギーの参考の一助として活用していただければ幸いである。

謝 辞

ここに紹介した内容の一部は、愛知県循環型社会形成推進

事業補助事業費補助金の支援を受けて行われました。ここに感謝申し上げます。

(Received August 8, 2011)

文 献

- 1) 全国鍍金工業組合連合会編；平成15年度製造産業技術対策調査「めっきスラッジのリサイクルに関する実態調査」, p.12 (2004).
- 2) 河原正泰, 豊福秀徳; *J.MMLJ*, **123**, 45 (2007).
- 3) 木成寿秀, 水上俊一, 河端博昭, 片山 学, 亀岡義文；日本機械学会第6回環境工学総合シンポジウム講演用要旨集, p.198 (1996).
- 4) 福田 正, 松田仁樹, 小島義弘, 瀬戸富士雄, 柳下幸一；表面技術, **56**, 607 (2005).
- 5) 福田 正, 松田仁樹, 小島義弘, 瀬戸富士雄, 柳下幸一；表面技術, **57**, 77 (2006).
- 6) 近藤秀幸, 藤田隆文, D. Kuchar, 福田 正, 松田仁樹, 柳下幸一；表面技術, **57**, 901 (2006).
- 7) B. M. Kim; *AIChE Symposium Series*, **77**, 39 (1980).
- 8) K. Yahikozawa, T. Aratani, R. Ito, T. Sudo, T. Yano; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, (2), 613 (1978).
- 9) 福田 正；表面技術, **45**, 860 (1994).
- 10) 愛知県産業労働部地域産業課；リサイクル社会の構築に向けて, p.36 (愛知県, 2011年2月).
- 11) N. Mihara, T. Fukuta, H. Matsuda; *Proc. of the 71st Annual Meeting of the Society of Chem. Eng. Jpn.*, p.143 (2006) (in Japanese).